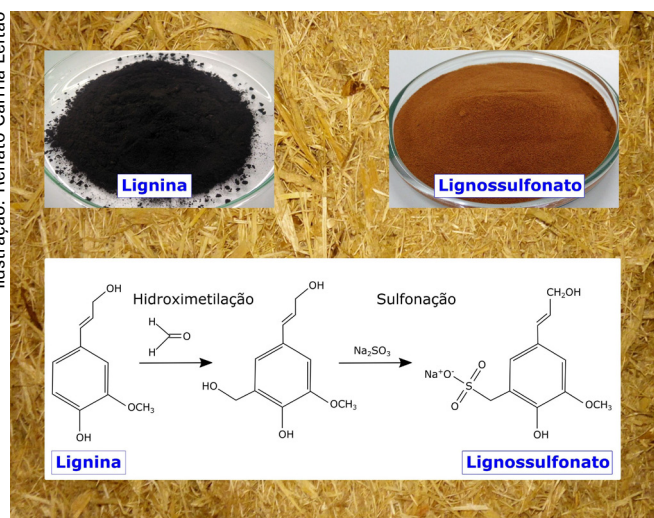


Ilustração: Renato Carrhá Leitão



## Produção de Lignossulfonatos a partir da Lignina Extraída do Bagaço da Cana-de-açúcar

Renato Carrhá Leitão<sup>1</sup>  
Ana Ribeiro Cassales<sup>2</sup>  
Lílian Chayn Alexandre<sup>3</sup>  
Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro<sup>4</sup>  
Amanda Kelly Lima Soares<sup>5</sup>  
Maria Zilmara Rodrigues de Brito<sup>6</sup>  
Maria do Socorro Vale<sup>7</sup>  
Men de Sá Moreira de Souza Filho<sup>8</sup>  
Sandra Tédde Santaella<sup>9</sup>  
Morsyleide de Freitas Rosa<sup>10</sup>

### Introdução

Os lignossulfonatos são surfactantes aniônicos de natureza anfifílica, com propriedades adsorventes e adesivas. Eles possuem diversas aplicações, como agentes na redução da viscosidade nas lamas de perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como dispersantes e como aditivos em resinas fenólicas (FARIAS et al., 2005).

Uma fonte importante de lignossulfonatos são as indústrias de papel. No entanto, subproduto da polpação possui baixa reatividade, limitando seu campo de aplicação (YUAN et al., 2014). Como alternativa, os lignossulfonatos podem ser produzidos pelo processo sulfito ou a partir da sulfonação da lignina em meio alcalino, utilizando-se em ambos um sal de sulfito (sódio, cálcio, magnésio ou amônio) (DOHERTHY et al., 2011).

<sup>1</sup> Engenheiro civil, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [renato.leitao@embrapa.br](mailto:renato.leitao@embrapa.br)

<sup>2</sup> Química industrial, mestre em Ciências e Tecnologia dos Alimentos, analista da Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [ana.cassales@embrapa.br](mailto:ana.cassales@embrapa.br)

<sup>3</sup> Engenheira química, técnica da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [lilian.alexandre@embrapa.br](mailto:lilian.alexandre@embrapa.br)

<sup>4</sup> Tecnóloga em Processos Químicos, mestre em Química, doutoranda em Química na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [glyciaracavalcante@gmail.com](mailto:glyciaracavalcante@gmail.com)

<sup>5</sup> Graduanda em Química na Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE, [kelle\\_soares@hotmail.com](mailto:kelle_soares@hotmail.com)

<sup>6</sup> Graduanda em Processos Químicos no Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [zilmara0406@gmail.com](mailto:zilmara0406@gmail.com)

<sup>7</sup> Química industrial, doutora em Engenharia Civil com ênfase em Saneamento Ambiental, pós-doutoranda na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [svaleufc@gmail.com](mailto:svaleufc@gmail.com)

<sup>8</sup> Engenheiro químico, doutor em Engenharia de Produção, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [men.souza@embrapa.br](mailto:men.souza@embrapa.br)

<sup>9</sup> Química, doutora em Hidráulica e Saneamento, professora associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [sandra@ufc.br](mailto:sandra@ufc.br)

<sup>10</sup> Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [morsyleide.rosa@embrapa.br](mailto:morsyleide.rosa@embrapa.br)

Uma fonte abundante de lignina para produção de lignossulfonatos é o bagaço de cana-de-açúcar. Estima-se que a safra brasileira de 2015/2016 produziu cerca de 654,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015), gerando aproximadamente  $157 \times 10^6$  t de bagaço, que contém entre 18% e 27% de lignina (SUN et al., 2004; COSTA et al., 2014). A lignina do bagaço da cana-de-açúcar obtida após o processo de extração acetosolv pode ser sulfonada a partir da hidroximetilação da lignina com formaldeído, seguido da sulfonação com um sal de sulfito em condições reacionais adequadas (KAMOUN et al., 2003).

Quando aplicados como substituintes do fenol em resinas fenol-formaldeído, os lignossulfonatos reagem com formaldeído para que haja a hidroximetilação, na qual ocorre a inserção de grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , pois as hidroxilas presentes nesses grupos são as responsáveis pela formação de ligações cruzadas com outros polímeros ou resinas. Cada lignossulfonato possui uma estrutura química diferente. Com isso, a quantidade de formaldeído necessária para reagir com o lignossulfonato pode variar (EL MANSOURI et al., 2006).

A presença de grupos fenólicos tende a aumentar a reatividade dos lignossulfonatos em formaldeído. A presença de hidroxila influencia no grau de sulfonação e, consequentemente, na massa molar. Quanto maior o grau de hidroximetilação, maior será a inserção de grupos sulfônicos e, por conseguinte, maior será a massa molar do lignossulfonato produzido (MATSUSHITA; YASUDA, 2005). O aumento no conteúdo relativo de hidroxilas totais dos lignossulfonatos em relação às ligninas antes da sulfonação ocorre devido à hidroximetilação realizada antes da sulfonação. Nesse processo, há a inserção de grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  na posição orto do anel aromático em relação à hidroxila fenólica. Segundo Bennar et al. (1999), esses grupos reagem com outras moléculas de lignina ou formaldeído formando pontes metileno, as quais são as responsáveis pela formação de ligações cruzadas. Também pode ser observada a presença de ligações S-O, indicando que, ao ser aplicado em resina fenol-formaldeído, o lignossulfonato pode aumentar a interação entre a região polar e não polar do aglomerado.

Para aplicação em adesivos, é necessário que o lignossulfonato tenha baixa massa molar, pois haverá maior conteúdo de hidroxila e, portanto, maior será a reatividade com formaldeído (EL MANSOURI; SALVADÓ, 2006).

Os lignossulfonatos obtidos a partir da sulfonação das ligninas acetosolv provenientes do bagaço da cana-de-açúcar apresentam maior quantidade de hidroxilas fenólicas, devido à maior proporção relativa de unidades p-hidroxifenila, acarretando alta reatividade. Com o processo descrito anteriormente, é possível a produção de lignossulfonatos com menor quantidade de carboidratos e menor massa molar do que o lignossulfonato comercial. Isso os torna mais reativos em resinas fenol-formaldeído.

Os lignossulfonatos com esse processo apresentam maior estabilidade térmica e maior pureza quando comparados com o lignossulfonato comercial, não havendo necessidade de realização de tratamentos como hidroximetilação, fenolação ou hidrólise alcalina para aumentar sua reatividade. Dessa forma, esses lignossulfonatos são mais adequados para produção de resinas fenólicas.

Este trabalho apresenta recomendações para produção de lignossulfonato a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar visando à sua aplicação em resinas fenol-formaldeído.

## Extração da lignina

O bagaço de cana-de-açúcar deve ser previamente seco por meio de liofilização até atingir umidade máxima de aproximadamente 10%, moído em moinho de facas até Mesh 18. Para a extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, emprega-se o processo acetosolv realizado em reator químico de alta pressão, contendo solução de ácido acético adicionado de um catalisador (HCl 0,1% m/m), com tempo de reação de 15 min e temperatura de 187 °C. A razão massa/solução empregada deve ser 1:20. O hidrolisado obtido deve ser filtrado, utilizando papel de filtro de 28  $\mu\text{m}$  para separação do licor negro da fibra. Para o isolamento da lignina, é necessária a pré-concentração do licor negro em evaporador rotativo. O licor concentrado deve ser precipitado em água a 60 °C com uma razão de volume de licor concentrado por volume de água de 1:10. Após 24 h de repouso, o material

deve ser novamente filtrado utilizando papel de filtro 8 µm e seco em estufa a 60 °C por 24 h para obtenção da lignina.

## Sulfonação das ligninas acetosolv

Para a sulfonação da lignina acetosolv obtida no processo de extração, devem ser utilizados 2,5 g de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar em um balão de fundo chato de 50 mL, contendo 25 mL de água destilada. O valor do pH deve ser ajustado para 10 usando-se com NaOH 0,1 M. Em seguida, o balão deve ser colocado em banho de silicone com agitação e acoplado a um sistema de refluxo. A mistura deve ser aquecida a 50 °C por 30 min. A seguir, adiciona-se 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) para pré-oxidar a lignina. A reação deve ser mantida por 30 min, e então se adiciona 0,7 mL de formaldeído para hidroximetilação mantendo-se por 1 h. Em seguida, a solução deve ser aquecida a 85 °C e adiciona-se 1 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> para a sulfonação durante 2 h. Adiciona-se mais 0,5 mL de formaldeído para copolimerizar a lignina sulfonada, mantendo-se por 2 h. Ao fim da reação, a solução deve ser deixada em repouso para resfriamento à temperatura ambiente e colocada em diálise por 24 h.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa, Edital 11/2012 – Macroprograma 3 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Edital Universal - MCTI/CNPq Nº 14/2014.

## Referências

BENNETT, P.; GONÇALVES, A. R.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus organosolv lignins: study of hydroxymethylation and use in resols. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 11-16, 1999.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira**: cana-de-açúcar, segundo levantamento, 2015/2016. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 03 ago. 2016.

COSTA, A. G.; PINHEIRO, G. C.; PINHEIRO, F. G. C.; SANTOS, A. B. dos; SANTAELLA, S. T.; LEITAO, R. C. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 363-372, 2014.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 259-76, 2011.

EL MANSOURI, N.; FARRIOL, X.; SALVADÓ, J. Structural modification and characterization of lignosulfonate by a reaction in an alkaline medium for its incorporation into phenolic resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 3286 -3292, 2006.

EL MANSOURI N.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, p. 8-16, 2006.

FARIAS, K. V.; PEREIRA, E.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Influência de aditivos dispersantes na reologia e na espessura do reboco de fluidos de perfuração hidroargilosos, PB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: [s.n.], 2005.

KAMOUN, A.; JELIDI, A.; CHAABOUNI, M. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 995-1003, 2003.

MATSUSHITA, Y.; YASUDA, S. Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 465-470, 2005.

SUN, J. et al. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195-204, jun. 2004.

YUAN, Y.; GUO, M.; LIU, F. Preparation and evaluation of green composites using modified ammonium lignosulfonate and polyethylenimine as a binder. **Binderless particleboard**. **BioResources**, v. 9, p. 836-848, 2014.

### Comunicado Técnico, 228



Unidade responsável pelo conteúdo e edição:  
**Embrapa Agroindústria Tropical**  
Endereço: Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici  
CEP 60511-110 Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109 / 3391-7141  
E-mail: [www.embrapa.br/fale-conosco](http://www.embrapa.br/fale-conosco)

1ª edição (2017): disponibilizada on-line no formato PDF

### Comitê de Publicações

**Presidente:** Gustavo Adolfo Saavedra Pinto  
**Secretária-executiva:** Celli Rodrigues Muniz  
**Secretária-administrativa:** Eveline de Castro Menezes  
**Membros:** Janice Ribeiro Lima, Marlos Alves Bezerra, Luiz Augusto Lopes Serrano, Marlon Vagner Valentim Martins, Guilherme Julião Zocolo, Rita de Cássia Costa Cid, Eliana Sousa Ximenes

### Expediente

**Supervisão editorial:** Rita de Cássia Costa Cid  
**Revisão de texto:** Marcos Antônio Nakayama  
**Normalização bibliográfica:** Rita de Cássia Costa Cid  
**Editoração eletrônica:** Arilo Nobre de Oliveira